



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C09D 7/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/02779 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. März 1990 (22.03.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT88/00071 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1988 (12.09.88) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): NAINTSCH MINERALWERKE GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; Mariahilferplatz 5, A-8011 Graz (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WAMSER, Norbert [AT/ AT]; Kreuzgasse 45, A-8010 Graz (AT). (74) Anwälte: SCHÜTZ, Alfred usw. ; Fleischmannsgasse 9, A- 1040 Wien (AT). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (eu- ropäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (eu- ropäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: USE OF FILLERS COATED WITH TRIALKOXYASILANES (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MIT TRIALKOXYASILANEN BESCHICHTETEN FÜLLSTOFFEN (57) Abstract Silicate fillers from the group of phyllosilicates coated with trialkoxysilanes having amino, epoxy, imidazoline, succinic acid anhydride, cyclohexyl, urea and/or vinyl groups are used in anticorrosive lacquers, spray fillers and stove stone-guard fillers, giving better results than uncoated fillers. (57) Zusammenfassung Mit Amino-, Epoxy-, Imidazolin-, Bernsteinsäureanhydrid-, Cyclohexyl-, Harnstoff- und/oder Vinylgruppen aufweisen- den Trialkoxysilanen beschichtete silikatische Füllstoffe aus der Gruppe der Schichten- oder Phyllosilikate werden in Korrosions- schutzlacken, Spritzfüllern und Einbrennsteinschlagfüllern verwendet und führen zu besseren Ergebnissen als ungecoatete Füll- stoffe.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

VERWENDUNG VON MIT TRIALKOXYASILANEN
BESCHICHTETEN FÜLLSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf modifizierte Füllstoffe, insbesondere auf silikatische Füllstoffe aus der Gruppe der Schichten- oder Phyllosilikate, die zur Modifizierung ihrer Eigenschaften mit Silanen behandelt worden sind, vgl.hiezu etwa E.P.Plueddemann, Silane Coupling Agents, Plenum Press New York (1982), Kapitel 7, S. 167-205.

Generell werden Silane zur Haftungsverbesserung zwischen Füllstoff und Polymer eingesetzt. Als Adhäsionspromotor ergeben sie verbesserte mechanische Stärke und chemische Resistenz des Verbundstoffs. Die Füllstoffoberfläche tritt mit dem Polymer über katalytische Aktivität, Orientierung molekularer Segmente und andere Modifikationen der Polymer-Morphologie an der Phasengrenzfläche in Wechselwirkung siehe hiezu AT-B-263 973, GB-A-2 038 302, GB-A-2 052 458.

Die Oberflächenmodifizierung führt bei Füllstoffen auch zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften durch Änderung der Benetzung, Dispersion, Viskosität, Thixotropie und des Fließverhaltens im Bindemittel. Die Modifizierung erhöht die Bindungskräfte in der Grenzschrift durch Reaktion oder besseres Anlegen von Polymersegmenten und durch Aufheben eventueller Inhibitoreffekte des Füllstoffs auf die Härtung des Polymers. Andererseits kann eine erhöhte Bruchwahrscheinlichkeit in spröden Harzen oder Füllstoffen Verbesserungen durch eine Modifikation der Oberfläche aufheben bzw. verschleiern. So bringen weiche Füllstoffe in harten Polymeren trotz Modifizierung kaum Verbesserungen. Zu solchen spröden Polymeren zählen thermoplastische Acrylharze, Methacrylat-Styrol-Copolymere, verschiedene Epoxide, Polyphenylsulfide, Polystyrole (hart), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) und andere.

Eine Silanmodifizierung weicher Füllstoffe ist vor allem bei flexiblen Harzen und Gummi vorteilhaft. Zur Erhöhung ihrer Festigkeit sind Zusätze härterer Füllstoffe möglich.

Bei Thermoplasten spielen Homopolymerisationen und Nukleierungseffekte die entscheidende Rolle, beispielsweise bei PE-Methacrylatsilan-Systemen.

- 2 -

Inhibitoreffekte bezüglich der Härtung des Verbundes treten vor allem bei Metalloxidoberflächen auf, aber auch silikatische Oberflächen (wie bei Talk, Glimmer etc.) können Peroxidhärtungen inhibieren. Durch eine Silanmodifizierung kann diese Erniedrigung der Vernetzungs-
5 exothermen verhindert werden (z.B. bei ungesättigten Polyestern).

Die Modifizierung der Füllstoffe beeinflusst auch ihre Dispergierbarkeit. Ebenso wird die Viskosität eines den Füllstoff enthaltenden Mediums durch eine Modifizierung der Füllstoffe mit Silanen verändert, wobei generell eine Erniedrigung der Viskosität zu erwarten ist, Säure-
10 Basen-Eigenschaften aber eine wichtige Rolle spielen. Neutrale Polymere erfordern für eine gute Dispersion oberflächenaktive Additive, jeder polare Zusatz erniedrigt die Viskosität. Dabei werden saure Zusätze für basische Füllstoffe und basische Zusätze für saure Füller verwendet. Saure Füller sind u.a. Kieselgel, Quarz, Kaolin; basische
15 Füllstoffe sind z.B. Talk (schwach), Calcit, Magnesit, Aluminiumhydroxid. Die relative Acidität eines Füllstoffes wird durch seinen isoelektrischen Punkt im Wasser bestimmt.

Gute Dispergierbarkeit ohne Zusätze ergeben saure Füllstoffe in basischen Polymeren und basische Füllstoffe in sauren Polymeren.
20 Lewis-Säuren (Titanate) sind für saure Füller in basischen Polymeren geeignet, nicht aber für basische Füller in sauren Polymeren.

Saure Füller in sauren Polymeren und basische Füller in basischen Polymeren benötigen Zusätze. Kationische Silane oder Lewis-Säuren ergeben die besten Resultate bei sauren Füllstoffen in sauren Polymeren
25 und manche Verbesserung bei basischen Füllstoffen in basischen Polymeren.

Neutrale Silane, welche mit katalytischen Mengen an Aminen oder Titanaten modifiziert worden sind, sind generell effektiver als das reine Silan. Oberflächenaktive Zusätze erhöhen auch die Kupplungs-
30 kraft neutrale Silane.

Trotz dieser bekannten, eingehend untersuchten Zusammenhänge und der Vielzahl von verschiedensten, mit unterschiedlichen Silanen modifizierten Füllstoffen besteht nach wie vor ein Bedarf nach

- 3 -

Füllstoffen, insbesondere silikatischer Natur, mit gegenüber den bekannten Produkten noch weiter verbesserten Eigenschaften.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß eine Nachbehandlung von Schichtsilikaten, insbesondere Talk, Chlorit und Glimmer, mit
 5 speziellen Silanen zu modifizierten Füllstoffen mit überlegenen Eigenschaften in Korrosionsschutzlacken, Spritzfüllern und Einbrennsteinschlagfüllern führt.

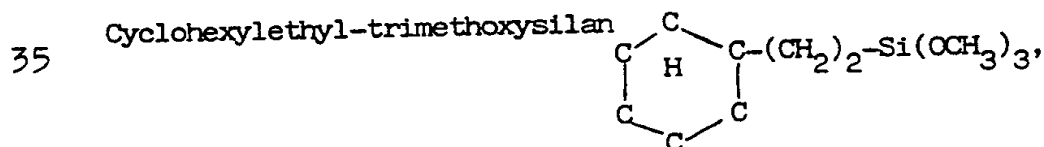
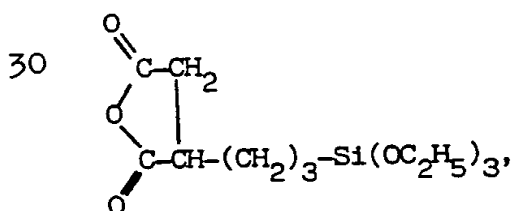
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung von mit Amino-, Epoxy-, Imidazolin-, Bernsteinsäureanhydrid-, Cyclohexyl-,
 10 Harnstoff- und/oder Vinylgruppen aufweisenden Trialkoxysilanen, allein oder in Kombination, beschichteten silikatischen Füllstoffen aus der Gruppe der Schichten- oder Phyllosilikate, insbesondere auf der Basis von Talk, Chlorit und Glimmer, in Korrosionsschutzlacken, Spritzfüllern und Einbrennsteinschlagfüllern.

15 Beispiele für erfindungsgemäß als Modifizierungsmittel bevorzugte Silane sind Aminopropyltrimethoxysilan $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Aminopropyltriethoxysilan $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Glycidyl-oxypropyl-trimethoxysilan

20 $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Vinyltrimethoxysilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$, Vinyltriethoxysilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Vinyl-tris(β -methoxyethoxy)-silan $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ und Vinylbenzylaminoethylaminopropyl-trimethoxysilan $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-imidazol $\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

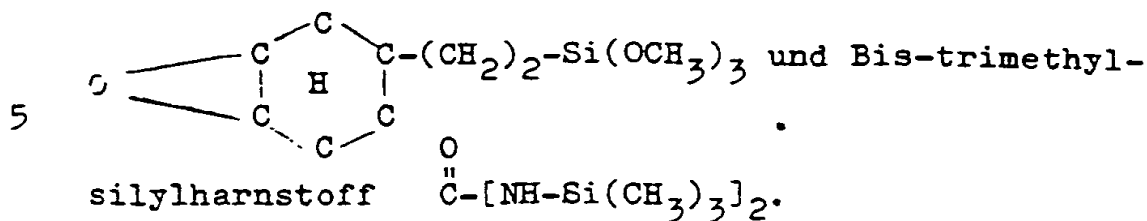
25 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{N} \end{array}$

(3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäureanhydrid



- 4 -

2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyl-trimethoxysilan



Vorteilhafte Ergebnisse wurden bei Einsatz kationischer Silane erzielt, beispielsweise bei Verwendung von Aminopropyltriethoxysilan.

- 10 Die Menge des erfindungsgemäß aufgetragenen Silans kann zweckmäßig bis zu etwa 2%, bezogen auf das Trockengewicht des Füllstoffes, betragen.

Das Aufbringen der speziellen Silane auf die Füllstoffe kann nach speziellen Methoden erfolgen, beispielsweise nach der Slurry-Methode, in welcher der zu behandelnde Füllstoff mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Ethanol, Isopropanol oder Testbenzin, zu einem Brei angerührt und das im Lösungsmittel gelöste Beschichtungsmittel (Coatingmittel) zugegeben wird. Nach dem Unterrühren wird die resultierende Aufschlämmung sorgfältig homogenisiert. Ein anschließendes Stehenlassen und Trocknen ergibt den gecoateten Füllstoff. Ein weiteres Herstellungsverfahren sieht das Einrühren des Coatingsmittels in verdünntem oder unverdünntem Zustand und ein Homogenisieren in einem Hochleistungsrührer vor. Schließlich kann auch das gelöste Silan direkt auf den in einem Luftstrom bewegten Füllstoff aufgespritzt werden.

Die erfindungsgemäß gecoateten Füllstoffe weisen unerwartet vorteilhafte Eigenschaften auf. So ergibt eine Silanisierung von Talk oder Plastorit[®] (Magnesium-Kalium-Aluminiumsilikat), Chlorit und Glimmer mit einem Substituenten der vorstehend genannten Art aufweisenden Trialkoxysilan bei Anwendung dieser gecoateten Füllstoffe in Korrosionsschutzlacken auf der Basis wässriger Epoxidharzsysteme eine ausgeprägte Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, wie Messungen im Salzsprühtest belegen. Ein analoges Verhalten zeigen gecoatete Talk-Füllstoffe in Alkydharzsystemen. Erfindungsgemäß gecoatete Talksorten haben sich auch in Spritzfüllern auf der Basis

- 5 -

ungesättigter Polyesterharze oder PU-Harze gegenüber ungecoateten Füllstoffen als deutlich besser hinsichtlich Verlaufeigenschaften und Oberflächeneigenschaften sowie hinsichtlich mechanischer Eigenschaften wie z.B. Steinschlagbeständigkeit erwiesen.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1:

Der erfindungsgemäß nachbehandelte Füllstoff führt zu einer deutlichen Verbesserung der lacktechnischen Eigenschaften eines Einbrenn-Füllers für Kraftfahrzeuge auf der Basis eines wasserlöslichen Polyurethanharzes, wie die nachstehende Gegenüberstellung von Versuchsrezepturen (Ansatz 1: mit erfindungsgemäß gecoatetem Füllstoff; Ansatz 2: ungecoateter Füllstoff nach dem Stand der Technik) und die damit erhaltenen Ergebnisse zeigen.

Versuchsrezepturen:

	Ansatz 1	Ansatz 2
15 PUR-Bindemittel Ercusol [®] (fettsäuremodifizierte Polyurethandispersion; 50%ig im Wasser)	250,2	250,2)
Netz- und Dispergiermittel Additol ^R (Ammoniumsalz eines modifizierten Acrylatpolymerisats, 10%ig in H ₂ O)	4,8	4,8)
20 nichtionisches Antischaummittel (Surfynol)	0,9	0,9)
Wasser	157,8	157,8)
Korrosionsinhibitor	0,7	0,7)
TiO ₂ -Pigment, D ₅₀ ca. 0,6µm	143,0	143,0)
25 Eisenoxidpigment, D ₅₀ 0,2µm	7,5	7,5)
Schwerspat, D ₅₀ 0,8µm	75,3	75,3)
mit 1,5% Aminosilan behandelter Chlorittalk (10 µm)	75,3	-)
unbehandelten Chlorittalk (10µm)	-	75,3)
30 PUR-Bindemittel	150,7	150,7)
Vernetzer Hexamethoxymethylmelamin (Cymel [®])	133,8	133,8)
	1000.-	1000.- (Gew.-Teile)

- 35 Nach dem Lackauftrag mittels Spritzautomat auf Fe-Blech ST-30 und 30 min Trocknung bei 120°C wurden die folgenden Prüfungen vorgenommen:

- 6 -

- 1) Korrosionsschutz nach ASTM-B/117-64
- 2) Steinschlagtest
- 3) Hahnenpik-Test
- 4) Erichsentiefung
- 5 5) Glanz
- 6) Decklackstand (mit einem handelsüblichen Kfz-Reparaturlack auf Alkyd-Basis)

Ergebnisse:

		<u>Ansatz 1</u>	<u>Ansatz 2</u>
		<u>X Fläche</u>	<u>X Fläche</u>
10	Zu 1) Salzsprühtest nach 150 Stunden (35 µm Film auf kathodischer Tauchlackierung KTL), Blasengrad —————>	m2/gl in Ord.	m4/gl-2 m0-1/gl
15	Zu 2) Steinschlagtest (24 h nach Trocknung) (Bewertung: 10-sehr gut (kein Abblättern) 0-total abgeblättert) (30µm Film auf KTL) —————>	7	3
20	Zu 3) Hahnenpik-Test (2 Wochen nach Trocknung) (Bewertung: 10-keine Verletzung des Deck- lacks, keine Verletzung des Füllers 0-Durchschlag bis zum Substrat)		
25	Füller: 30 + 5 µm Decklack: 30µm) —————>	5	2
	Zu 4) Erichsentiefung (24 h nach Trocknung) (auf KTL-Grund), 30+ 5µm → 2,4mm	2,4mm	1,6mm
30	Zu 5) Glanz (24 h nach Trocknung, 20°) (auf Glas, 100µm Naßfilm) —————>	28	20
	Zu 6) Decklack-Stand (48 h nach Auftrag mittels Spritz- pistole, 30 ± 5 µm) —————>	sehr gut	mäßig

Beispiel 2:

- 35 Der erfindungsgemäß nachbehandelte Füllstoff ergibt auch eine deutliche Verbesserung der lacktechnischen Eigenschaften einer Dispersions-Rostschutzfarbe auf der Basis einer Kombination einer Polyurethan-Dispersion mit einer Acrylat-Copolymerisat-Dispersion, wie die nachstehende Gegenüberstellung von Versuchsrezepturen (Ansatz 1: mit erfindungs-
- 40 gemäß gecoatetem Füllstoff; Ansatz 2: ungecoateter Füllstoff nach dem Stand der Technik) und die damit erhaltenen Ergebnisse zeigen.

- 7 -

Versuchsrezeptur:

		Ansatz 1	Ansatz 2	
	PUR-Dispersion NeoRez [®] (aliphatische Polyurethan- dispersion, 34%ig in Wasser)	158,1	158,1)	
5	anionische Acrylatcopolymerdispersion Neocryl [®] (42%ige wässrige Dispersion)	127,9	127,9)	
	Pigmentverteiler	1,9	1,9)	
	silanmodifizierter Entschäumer Neocryl (25%ig in Toluol)	4,8	4,8	
10	Korrosionsinhibitor	1,9	1,9	I
	Butylglycol	57,6	57,6	
	TiO ₂ -Pigment, D ₅₀ 0,6µm	42,8	42,8	
	Eisenoxidgepigment, D ₅₀ 0,2µm	4,8	4,8	II
	Zinkphosphat, D ₅₀ 2 - 3 µm	38,4	38,4	
15	mit 1% kationisch-modifiziertem Aminosilan behandelter Chlorittalk (30µm)	105,6	-	
	unbehandelter Chlorittalk (30µm)		105,6	
	PUR-Dispersion NeoRez [®] (34%ig)	227,0	227,0	
20	Acrylat-Copolymer-Dispersion Neocryl [®] (42%ig)	183,8	183,8	III
	silanmodifizierte Entschäumer Neocryl [®]	9,6	9,6	
	Butylglycol	35,8	35,8	

1000.- 1000.- (Gew.-
Teile)

- 25 Zur Herstellung der Rostschutzfarbe wird Teil I intensiv vordispersiert,
dann mit Teil II komplettiert und 30 min am Dissolver dispersiert.

Teil III wird mittels eines Käfigrührers vorgemischt (10 min),
worauf die

- 30 Teile I + II nach dem Dispersieren mit Teil III unter Verwendung
des Käfigrührers aufgelackt werden.

Nach dem Lackauftrag mittels Spritzautomat auf Fe-Blech ST-30 (30µm
Trockenfilm) erfolgt die Prüfung der Salzsprühbeständigkeit nach
einer Woche Lufttrocknung gemäß ASTM B 117/64.

Ergebnisse:

- 35 (Durchschnittswerte aus je 3 Prüfplatten)

Salzsprühtest nach ASTM B117/64 - Endbeurteilung nach 250 Stunden:

- 8 -

Blasengrad

$\times \longrightarrow$ Ansatz 1 Ansatz 2
 ml/g1-2 m3/g1-3
 Fläche \longrightarrow in Ordnung m3-4/g1-5
 teilweise
 Unterwanderung

5 Beispiel 3:

Der erfindungsgemäß nachbehandelte Füllstoff ergibt weiterhin eine überlegene Steinschlagbeständigkeit in einem Einbrennsteinschlagfüller auf Alkydharzbasis, wie die nachfolgende Gegenüberstellung von Versuchsrezepturen (Ansatz 1: mit erfindungsgemäß gecoatetem Füllstoff; Ansatz 2: ungecoateter Füllstoff nach dem Stand der Technik) und die damit erhaltenen Ergebnisse zeigen.

	<u>Versuchsrezeptur</u>	<u>Ansatz 1</u>	<u>Ansatz 2</u>
	Titandioxid RN 59, D ₅₀ 0,6µm	116,2	116,2
15	Blanc fixe F, D ₅₀ 1µm	120,6	120,6
	Talk silanbehandelt		
	(Aminoethyl-amino-propyl-trimethoxysilan) D ₅₀ 1-2µm	103,3	-
20	Talk unbehandelt, D ₅₀ 1-2µm		103,3
	Pyrogene Kieselsäure	3,4	3,4
	Aerosil 200, D ₅₀ 1µm		
	RuB Printex UD ₅ 5µm	0,9	0,9
25	Vialkyd (ölfreies Alkydharz, 70 %ig)	245,8	245,8
	hochsiedendes aromatenreiches Lösungsmittel Shellsol A/Butanol (7:3)	185,0	185,0
30	Paste	775,2	775,2
	Vialkyd (ölfreies Alkydharz, 70 %ig)	172,1	172,1
	Hexamethoxymethylmelamin	51,7	51,7
35	Verlaufmittel Additol XL 480	1,0	1,0
		1000	1000 (Gew.-Teile)

- 9 -

Die Lackviskosität (nach DIN 53211, 23°C) beträgt ca. 40s. Nach Verdünnung mit Shellsol A/Butanol 7/3 beläuft sich die Spritzviskosität (DIN 53211, 23°C) auf ca. 23 s. Das Einbrennen des Steinschlagfüllers erfolgt bei 150°C, 25 min. Das Alkyd/Melamin-Verhältnis beträgt 5 85/15, das Verhältnis Pigment/Bindemittel etwa 1/1.

Die Steinschlagbeständigkeit, ermittelt nach einer VW-Prüfvorschrift mit einem VW-Steinschlaggerät, ist wie folgt:

	<u>Ansatz 1</u>	<u>Ansatz 2</u>
Bewertung	1 (sehr gut)	6 (sehr schlecht)

- 10 -

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verwendung von mit Amino-, Epoxy-, Imidazolin-, Bernsteinsäureanhydrid-, Cyclohexyl-, Harnstoff- und/oder Vinylgruppen aufweisenden Trialkoxysilanen, allein oder in Kombination, beschichteten silikatischen Füllstoffen aus der Gruppe der Schichten- oder Phyllosilikate, insbesondere auf der Basis von Talk, Chlorit und Glimmer, in Korrosionsschutzlacken, Spritzfüllern und Einbrennsteinschlagfüllern.
2. Verwendung von mit Aminopropyltrimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
3. Verwendung von mit Aminopropyl-triethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
4. Verwendung von mit Aminoethyl-aminopropyl-trimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
5. Verwendung von mit Glycidyl-oxypropyl-trimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
6. Verwendung von mit Vinyltrimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
7. Verwendung von mit Vinyltriethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
8. Verwendung von mit Vinylbenzylaminoethylaminopropyltrimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
9. Verwendung von mit 4,5-Dihydro-1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-imidazol beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
10. Verwendung von mit (3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäureanhydrid beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
11. Verwendung von mit Cyclohexylethyl-trimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
12. Verwendung von mit β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyl-trimethoxysilan beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

- 11 -

13. Verwendung von mit Bis-trimethylsilylharnstoff beschichteten Schichtensilikaten für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
14. Verwendung der silanmodifizierten Füllstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 13, mit der Maßgabe, daß sie mit bis zu 2% des Silans, bezogen auf das Trockengewicht des Füllstoffes, beschichtet sind.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/AT 88/00071**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="margin-top: 5px;">Int.Cl.4 C 09 D 7/12</div>											
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.4</td> <td style="padding: 5px;">C 08 K; C 08 C; C 09 D</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 5px; text-align: center; font-size: small;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched * </div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl.4	C 08 K; C 08 C; C 09 D					
Classification System	Classification Symbols										
Int.Cl.4	C 08 K; C 08 C; C 09 D										
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category *</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">GB, A, 1 430 125 (J.M.HUBER CORPORATION) 31 March 1976, see claims 1-4; page 1, lines 16-23; page 2, lines 78-103 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 4232915, Showa High Polymer KK: "Unsatd. acrylic! urethane! resin opd. prepn. by adding flaky inorganic material to soln. or emulsion of silane coupling agent in monomer and adding to acrylic urethane and monomer", JP 61166814, A, 860728, 8636 (BASIC) -- ./.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-7</td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	X	GB, A, 1 430 125 (J.M.HUBER CORPORATION) 31 March 1976, see claims 1-4; page 1, lines 16-23; page 2, lines 78-103 --	1-4	X	Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 4232915, Showa High Polymer KK: "Unsatd. acrylic! urethane! resin opd. prepn. by adding flaky inorganic material to soln. or emulsion of silane coupling agent in monomer and adding to acrylic urethane and monomer", JP 61166814, A, 860728, 8636 (BASIC) -- ./.	1-7
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³									
X	GB, A, 1 430 125 (J.M.HUBER CORPORATION) 31 March 1976, see claims 1-4; page 1, lines 16-23; page 2, lines 78-103 --	1-4									
X	Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 4232915, Showa High Polymer KK: "Unsatd. acrylic! urethane! resin opd. prepn. by adding flaky inorganic material to soln. or emulsion of silane coupling agent in monomer and adding to acrylic urethane and monomer", JP 61166814, A, 860728, 8636 (BASIC) -- ./.	1-7									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>											
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">2 May 1989 (02.05.89)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">12 May 1989 (12.05.89)</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">2 May 1989 (02.05.89)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">12 May 1989 (12.05.89)</div>	International Searching Authority <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</div>	Signature of Authorized Officer					
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">2 May 1989 (02.05.89)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">12 May 1989 (12.05.89)</div>										
International Searching Authority <div style="margin-top: 5px; text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</div>	Signature of Authorized Officer										

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>Dialog Information Services, File 350, World Patent Index, 63-80, Dialog accession no. 1473376, Showa High Polymer KK: "Inorganic material filled resin opd. mfr. - by dipping filler in silicone coupler in a polymerisable monomer and adding to resin soln. contg. polymerisable prepolymer and monomer; STYRENE POLYVINYL ESTER RESIN", JP 87003176, B, 870123, 8707 (Basic) *</p> <p>--</p>	1-7
A	<p>Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 5014531, Sony Corp: "Solder resistant protective material - for printed resistors comprises cresol novolak type epoxy! resin and acrylate dilution monomer", JP 63226096, A, 880920, 8843 (Basic)</p> <p>--</p>	1
A	<p>Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 3775158, Nippon Oils & Fats KK: "Epoxy! resin powder coating compsns. contg. epoxy! resin-polyester resin mixts. and silica fillers", JP 60047078, A, 850314, 8517 (Basic)</p> <p>-----</p>	1

PCT/AT 88/00071

SA

24199

The members are as contained in the European Patent Office EPO file on 03/03/89

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

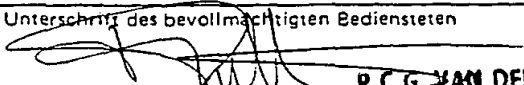
FORM 1041

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 88/00071

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 C 09 D 7/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 08 K; C 08 C; C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	GB, A, 1 430 125 (J.M. HUBER CORPORATION) 31 März 1976, siehe Ansprüche 1-4; Seite 1, Zeilen 16-23; Seite 2, Zeilen 78-103 --	1-4
X	Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 4232915, Showa High Polymer KK: "Unsatd. acrylic! urethane! resin opd. prepn. by adding flaky inorganic material to soln. or emulsion of silane coupling agent in monomer and adding to acrylic urethane and monomer", JP 61166814, A, 860728, 8636 (Basic) --	1-7
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. Mai 1989		12. 05. 89
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 P.C.G. VAN DER PUTTEN

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>Dialog Information Services, File 350, World Patent Index, 63-80, Dialog accession no. 1473376, Showa High Polymer KK: "Inorganic material filled resin opd. mfr. - by dipping filler in silicone coupler in a polymerisable monomer and adding to resin soln. contg. polymerisable prepolymer and monomer; STYRENE POLYVINYL ESTER RESIN", JP 87003176, B, 870123, 8707 (Basic) --</p>	1-7
A	<p>Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 5014531, Sony Corp: "Solder resistant protective material - for printed resistors comprises cresol novolak type epoxy! resin and acrylate dilution monomer", JP 63226096, A, 880920, 8843 (Basic) --</p>	1
A	<p>Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-89, Dialog accession no. 3775158, Nippon Oils & Fats KK: "Epoxy! resin powder coating compsns. contg. epoxy! resin-polyester resin mixts. and silica fillers", JP 60047078, A, 850314, 8517 (Basic) -----</p>	1

PCT/AT 88/00071

SA 24199

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 03/03/89.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 1 430 125	31/03/76	FR-A-B- 2187865	18/01/74
		US-A- 3834924	10/09/74
		AU-D- 56501/73	05/12/74
		AT-A- 325733	10/11/75
		AU-A- 467020	13/11/75
		CA-A- 991924	29/06/76

BNSDOCID: <WO__9002779A1_1_>

100